

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58—5228

⑫ Int. Cl.³

B 29 D 7/24
7/02

識別記号

庁内整理番号
7215—4F

⑬ 公開 昭和58年(1983)1月12日

発明の数 5

審査請求 未請求

(全 37 頁)

⑭ 高強度、高モジュラスの結晶性熱可塑性物品の製造方法及び新規製品なる繊維

⑮ 特 願 昭57—73297

⑯ 出 願 昭57(1982)4月30日

優先権主張 ⑰ 1981年4月30日 ⑱ 米国(US)

⑲ 259266

⑳ 1982年3月19日 ㉑ 米国(US)

㉒ 359019

㉓ 1982年3月19日 ㉔ 米国(US)

㉕ 359020

⑰ 発 明 者 シェルドン・カバツシュ
アメリカ合衆国ニュージャージー州07981ホイツバニー・ノー

ス・ボンド・ロード16
⑱ 発 明 者 ダサン・シリル・ブレボーセツク
アメリカ合衆国ニュージャージー州07960モーリスタウン・ハ
ーウィツ・ロード21
⑲ 出 願 人 アライド・コーポレーション
アメリカ合衆国ニュージャージー州モーリス・カウンティ・モ
ーリス・タウンシップ・コロン
ビア・ロード・アンド・パーク
・アベニュー(番地なし)
⑳ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外 2 名

明 細 書

1. 発明の名称

高強度、高モジュラスの結晶性熱可塑性物品の製造方法及び新規製品なる繊維

2. 発明の要旨

1. a) ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオキシメチレン、ポリブテン-1、ポリ(フッ化ビニリデン)及びポリ(4-メチルペンテン-1)からなる群から選択される熱可塑性結晶性重合物を、第1の非揮発性溶剤中に、第1溶剤単位重量当りの重合物重量比で表現される第1濃度で溶解させて溶液を形成し、その際前記熱可塑性重合物の重量平均分子量が 7×10^4 乃至 7.1×10^4 骨格炭素であり且つ前記熱可塑性重合物の第1濃度に於ける前記第1溶剤での溶解度が少くとも前記の第1濃度であること、

b) 前記の溶液を孔から押し出し、その際前記溶剤の濃度は孔の上流にて前記第1濃度以上であり且つ前記溶剤は孔の上流及び下流の双方に於て実質的に第1濃度にあること、

c) 孔の近辺の下流にて該溶液をゴム状ゲル形成温度以下の第2濃度で冷却し、実質的に不定長の第1溶剤含有ゲルを形成すること、

d) 該第1溶剤含有ゲルを、第2の揮発性溶剤にて、第2溶剤含有ゲルを形成する十分な時間接触させて抽出し、その際第2溶剤含有ゲルが第1溶剤を実質的に含有せず且つ実質的に不定長であること、

e) 該第2溶剤含有ゲルを乾燥し、第1及び第2溶剤を含有せぬ実質的に不定長のキセロゲルを形成すること、及び

f) (i) 第1溶剤含有ゲル、

(ii) 第2溶剤含有ゲル、及び

(iii) キセロゲル

の少くとも1つを、全延伸比が、

(i) ポリエチレンの場合には、強度が少くとも20 g/デニール且つモジュラスが少くとも600 g/デニールとなるのに十分な延伸比、

(ii) ポリプロピレンの場合には、強度が少くとも10 g/デニール且つモジュラスが少くとも

も180g/デニールとなるのに十分な延伸比、及び 0.01ポリオキシメチレン、ポリブテン-1、ポリ(フッ化ビニリデン)又はポリ(4-メチルペンテン-1)の場合には少くとも10:1なる延伸比にて延伸すること。

の加工工程となる、実質的に不定長の高強度、高モジュラスの熱可塑性形状物品を製造する方法。

2. 前記の孔の断面が実質的に円形であり、前記の第1層含有ゲル及び第2層含有ゲルがそれぞれ線維であり、前記の熱可塑性物品が線維である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 前記第1層の温度が150℃乃至250℃であり、前記第2層の温度が-40℃乃至40℃であり、前記第1層から前記第2層までの冷却速度が少くとも50℃/分であり、且つ、前記第1層が炭化水素である特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。

4. 前記第1層の蒸気圧が前記第1層で20kpa未満であり、前記第2層が非引火性且

つ80℃未満の沸点を有する、特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の方法。

5. 前記第2層の沸点が50℃未満である、特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の方法。

6. 前記の延伸工程(I)を少くとも2段で行なう特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記載の方法。

7. 熱可塑性重合物がポリエチレンであり、且つ延伸の少くとも1部を120℃乃至160℃の温度で行なう、特許請求の範囲第1項乃至第6項のいずれかに記載の方法。

8. 延伸を少くとも2段で行ない、最終段を135℃乃至150℃の温度で行なう、特許請求の範囲第7項に記載の方法。

9. 重量平均分子量が少くとも500,000であり、且つ、少くとも20g/デニールの強力、少くとも500g/デニールの引張りモジュラス、5%以下のクランプ値(23℃にて50日間における破断荷重の10%での測定値)、10%未満

の気孔率及び少くとも147℃の融点を有する、実質的に不定長のポリエチレン線維。

10. 強力が少くとも50g/デニールで、引張りモジュラスが少くとも1000g/デニールである、特許請求の範囲第9項に記載のポリエチレン線維。

11. 引張りモジュラスが少くとも1600g/デニールである特許請求の範囲第9項又は第10項に記載のポリエチレン線維。

12. 引張りモジュラスが少くとも2000g/デニールである特許請求の範囲第11項に記載のポリエチレン線維。

13. 重量平均分子量が200,000乃至800,000である特許請求の範囲第9項、第10項、第11項又は第12項に記載のポリエチレン線維。

14. 重量平均分子量が少くとも100,000であり、且つ、少くとも1600g/デニールの引張りモジュラス、少くとも147℃の融点及び5%以下の破断伸びを有する、実質的に不定長のポリ

エチレン線維。

15. 重量平均分子量が少くとも750,000であり、且つ、少くとも8g/デニールの強力、少くとも160g/デニールの引張りモジュラス及び少くとも168℃の融点を有する、実質的に不定長のポリプロピレン線維。

16. 引張りモジュラスが少くとも220g/デニールである、特許請求の範囲第15項に記載のポリプロピレン線維。

17. 重量平均分子量が200,000乃至800,000である、特許請求の範囲第15項又は第16項に記載のポリプロピレン線維。

18. 重量平均分子量が少くとも500,000である固体ポリエチレン又は重量平均分子量が少くとも750,000の固体ポリプロピレンが4乃至20重量%であり、高沸点炭化水素と相溶性で且つ沸点が50℃未満の腐蝕性液体が80乃至90重量%である、実質的に不定長のポリオレフィン線維。

5. [発明の詳細な説明]

本発明は、高強度、高弾性率及び高靱性値を有する繊維又はフィルム等の結晶性熱可塑性物品及びゲル中間体を含むそれらの製造方法に関する。

前記繊維からの成長により高強度、高弾性率のポリエチレン繊維を調製する方法は、米国特許第4,157,594号(メイヒューゼン(Meihuizen)他、1979年)及び米国特許出願セリアル番号第2,255,288(1981年1月15日出願)に記載されている。

高強度繊維の調製に関する別法は、ビー、スミス(P. Smith)、エー、ジェー、ペンダス(A. J. Pennings)、及び共同研究者の最近の各種刊行物に記載されている。スミスのドクトラート論文第5,004,699号(1980年8月21日)には、ポリエチレンを先ず溶融性溶剤に溶解し、該溶液を紡糸・冷却してゲルフィラメントを形成し、最後に該ゲルフィラメントに延伸及び乾燥を同時に施して所望の繊維を形成する方法が記載されている。

ソルを除去して真空乾燥し、続いて延伸して所望の繊維を形成する。

スムーク及びカルプ並びにペンダスの記載になる方法では、フィラメントは非均質、多孔性であつて、連続延伸で不定長繊維を調製することは不可であつた。

本発明は、以下の諸工程からなる実質的に不定長の熱可塑性形状物品(繊維又はフィルム等)の製造方法を包含する。

a) ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオキシメチレン、ポリブテン-1、ポリ(フッ化ビニリデン)及びポリ-4-メチルペンテン-1からなる群から選択される熱可塑性重合物を、第1濃度(第1溶剤単位重量当りの重合物重量による)で第1の非溶融性溶剤に溶解して溶液を形成し、その前記前記熱可塑性重合物の数平均分子量は 7×10^4 乃至 80×10^4 の範囲にあり、且つ、前記熱可塑性重合物の第1濃度に於ける前記第1溶剤への溶解度は少なくとも前記の第1濃度であること、

英国特許出願GB第2,051,667号(ビー、

スミス及びビー、ジェー、レムストラ(P-J. Lemstra)、1981年1月21日)は、重合物溶液を紡糸し、重合物分子量に関連する延伸比にて、該使用延伸比でフィラメントの弾性率が少くとも2.0 GPaとなるような延伸温度にてフィラメントを延伸する方法を開示している。該出願の指摘するところによれば、必要な高弾性率値を得るためにはポリエチレンの融点以下で延伸せねばならない。延伸温度は一般に高々155°Cである。

カルプ(Kalb)及びペンダス、Polymer Bulletin 第1巻第879-880頁(1979年) Polymer、第2584-90頁(1980年)並びにスムーク(Smook)他、Polymer Bull、第2巻第775-85頁(1980年)は、ポリエチレンを非溶融性溶剤(パラフィン他)に溶解し、該溶液を室温まで冷却してゲルを形成する方法につき記載している。ゲルを片状に切断して押出機に供給し、紡糸してゲルフィラメントにする。該ゲルフィラメントをヘキサゲルで抽出してパラフイ

b) 前記溶液を孔を通して押し出し、その前記前記溶液は孔の上流にて前記第1濃度以上の濃度であり、且つ、孔の上・下流共に実質的に第1濃度であること、

c) 孔の下流の露露部にて該溶液を、ゴム状ゲル形成温度以下の第2濃度に冷却し、実質的に不定長の第1溶剤含有ゲルを形成すること、

d) 第1溶剤含有ゲルを第2の溶融性溶剤で十分な膨脹時間抽出し、実質的に第1溶剤を含有せず且つ実質的に不定長の第2溶剤含有ゲルを形成すること、

e) 該第2溶剤含有ゲルを乾燥し、実質的に不定長の第1及び第2溶剤を含有せぬキセロゲル(xerogel)を形成すること、

f) (i) 第1溶剤含有ゲル、

(ii) 第2溶剤含有ゲル、及び

キセロゲル

の少くとも1種を、

(i) ポリエチレンの場合には強度(tenacity)少くとも2.0 GPa及び弾性率少くとも

180g/デニールの達成に十分な。

(6) ポリプロピレンの場合には強力少くとも10g/デニール及び弾性率少くとも180g/デニールの達成に十分な。

(7) ポリオキソメチレン、ポリブテン-1、ポリ(フッ化ビニリデン)又はポリ(4-メチルペンテン-1)の場合には少くとも10:1の全延伸比で延伸すること。

本発明は、重量平均分子量が少くとも500,000であり、強力が少くとも20g/デニール、引張り弾性率が少くとも500g/デニール、クリープ値5%以下(破断荷重の10%以下で50日間25℃で測定の場合)、気孔率10%未満、融点が少くとも147℃である実質的に不定長のポリエチレン繊維も包含するものである。

本発明は、重量平均分子量が少くとも100,000であり、引張り弾性率が少くとも160g/デニール、融点が少くとも147℃、破断伸びが5%以下である実質的に不定長のポリエチレン繊維も包含する。

第3図は、本発明に従って調製したポリエチレン繊維の強力を一定重合物濃度4%での延伸強度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

第4図は、本発明に従って調製したポリエチレン繊維の強力を、引張りモジュラスに対してプロットしたグラフである。

第5図は、本発明の第一方法態様の概観図である。

第6図は、本発明の第二方法態様の概観図である。

第7図は、本発明の第三方法態様の概観図である。

高強度、高モジュラス、高靱性、高度の寸法安定性及び加水分解安定性及び長期荷重下での高度の耐クリープ性の耐荷重性元素を必要とする用途は多岐にわたる。

例えば、大壁タンカーを荷揚げ卸しステーションに固定するために用いられる係留ロープ及び陸地船艀プラットホームを水面下の錨に係留するために用いられるケーブル等の海洋ロープ及びケー

ブルは、現在海水による加水分解又は腐食攻撃を受け易いナイロン、ポリエステル、アラミド(aramids)及び銅等の材料でできている。従って所かる係留ロープ及びケーブルは相当な安全係数をみて製作され且つ頻繁に交換せねばならぬことは、操作上及び経済的にかなりの負担となっている。

本発明は、重量平均分子量が少くとも500,000の固体ポリエチレン又は重量平均分子量が少くとも750,000の固体ポリプロピレンを4乃至20重量%含有し、高沸点民化水素と相溶性で常圧に於ける沸点が50℃未満の脂肪族を80乃至96重量%含有する実質的に不定長のポリオレフィン繊維も包含する。

第1図は、本発明の実例5-9に従って調製したポリエチレン繊維の強力値を、実例例に示す方法にて計算した値に対してプロットしたグラフである。数字は多重点を示す。

第2図は、本発明に従って調製したポリエチレン繊維の強力を、一定強度140℃での重合物濃度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

本発明の繊維及びフィルムは、高強度、卓越した高モジュラス及び優れた靱性を有し、寸法安定性及び加水分解安定性を有し且つ長期荷重下での耐クリープ性に富む。

本発明の方法に従って調製された本発明の繊維及びフィルムはこれらの諸性質を併せ有するもので、これまで達成できなかったことであり、従って全く新規且つ有用なる材料である。

本発明の繊維及びフィルムのその他の用途には圧力容器、ホース、動力伝達ベルト、スポーツ施設及び自動車部品、薬物調剤等にも使用される熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー及びコン

クリートの強化がある。

ドイツ特許公開第3 0 0 4 6 9 9号、英国特許第2 0 5 1 6 6 7号及びその他の引用文献に記載のスミス、レムストラ及びベニングスの調製になる先行技術の繊維と比較すると、本発明の最長の繊維は断点が一層高く、粘着性は一層大で、モジュラスははるかに大なるものである。更には本発明の繊維は従来技術繊維よりも均質であり、気孔も少ない。

スミスのドイツ特許公開第3 0 0 4 6 9 9号と比較すると、本発明の方法は、乾燥と延伸の工程が分離可能であり、各工程を天々幾多条件下にて遂行できる点で調節可能性及び信頼性が一層優れている利点を有する。スミス及びレムストラはPolymer Bulletin 第1巻第755-561頁(1979年)にて、延伸温度が145℃以下であると強力又はモジュラスと延伸比の関係は何等影響されないと説明している。以上から推するより、本発明の繊維の線性質は他の因子を一定にして延伸温度を変更することにより部分的に調節

可能である。

スムート他、Polymer Bulletin 第2巻第775-85頁(1980年)及び前記のカルプ並びにベニングスの論文に記載の方法と比較したときの本発明の方法の利点は、紡糸された中間のゲル繊維が均一の強度を有し、この強度が調整時の重合物溶液の強度と同一なることである。この均一なることの利点は、本発明の繊維が連続延伸にて不定長のパッケージとなる事実に説明される。更にスムート他及びカルプ並びにベニングスが記載の乾燥ゲル繊維の気孔率が25-65%であるのに対し、本発明の中間キモロゲル繊維の気孔率は好ましいことに10%程度未満である。

本発明に使用される融点性重合物は、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリ(メチルペンタエン-1)等のポリオレフィン、或いはポリ(オキシメチレン)又はポリ(フッ化ビニリデン)等その他の重合物である。ポリエチレンの場合、好適な分子量(極限粘度による)は100万乃至1000万の範囲である。この分子量は重量平均分子量

$\times 10^4$ 乃至 3.6×10^5 分子量単位或いは従量数7 $\times 10^4$ 乃至 7.1×10^5 に相当する。その他のポリオレフィン及びポリ(ハロオレフィン)の骨格炭素長も同様でなければならない。ポリ(オキシメチレン)等の重合物に関しては、炭素長が同一の一般的範囲すなわち 7×10^4 乃至 7.1×10^5 原子にあることが好ましいが、じーじーじとじーじーじの結合角の違いのため若干調節されることもある。

使用ポリエチレンの重量平均分子量は少なくとも500,000(6IV)であり、好ましくは少なくとも1000,000(10IV)、更に好ましくは2,000,000(16IV)乃至800,000(42IV)である。使用ポリプロピレンの重量平均分子量は少なくとも750,000(5IV)であり、好ましくは少なくとも1,000,000(6IV)更に好ましくは少なくとも1,500,000(9IV)であり、2,000,000(11IV)乃至8,000,000(35IV)が最良である。IV数はデカリン中155℃に於ける重合物の極限粘

度を表わす。

第1溶剤は処理条件下で非揮発性でなければならない。これは、溶剤濃度を孔(ダイ)中及びその上で実質的に一定に維持し、第1溶剤含有ゲル繊維又はフィルムの収縮率が不均一とならないようにするために必要なことである。第1溶剤の蒸気圧は175℃或いは第1温度で20 kpa(1/5気圧)以下なることが好ましい。炭化水素重合物に対する好適第1溶剤は、所望の非揮発性を有し且つ該重合物に対し所望の溶解度を示す脂肪族及び芳香族炭化水素である。重合物は第1溶剤中、比較的狭い範囲例え2乃至15重量パーセントから選択される第1温度で存在する。該温度範囲は4乃至10重量パーセントなることが好ましく、5乃至8重量パーセントが更に好適である。但し一たん選択したならば、第2温度に冷却する前にダイ近傍その他の場所で濃度を変更してはならない。またこの濃度はある濃度の時間(すなわち繊維又はフィルムの長さに対応する時間)にわたつてはば一定に留る必要がある。

第1温度は、重合物が第1溶剤中に完全に溶解するように選択される。第1温度は溶液形成箇所とダイ表面との温度のうちの最低温度であり、第1温度で溶剤中に存する重合物のゲル化温度よりも大でなければならない。パラフィン油中に5-15℃温度で存在するポリエチレンのゲル化温度は約100-130℃であり、従って好適な第1温度は180℃乃至250℃であり、200-240℃となることが好ましい。温度はダイ表面の上流の各点で第1温度以上の各種温度となるが、重合物を分解させるような温度の高値は避けなければならない。完全溶解を確保するためには、重合物の溶解度が第1温度を超えるような第1温度が選択されるが、代表的には少くとも100℃大である。第2温度は、重合物の溶解度が第1温度よりほかに小となるように選択される。第2温度に於ける第1溶剤中重合物の濃度は、第1温度の1%以下なることが好ましい。押し出し重合物溶液を第1温度から第2温度にする冷却は、重合物溶液中の重合物濃度と実質的に同一の重合物濃

度のゲル繊維を形成するために十分急速なる速度でなされねばならない。押し出し重合物溶液を第1温度から第2温度に冷却する速度は少くとも50℃/分でなければならない。

第2温度への冷却時の極分の延伸は本発明から除外されるものではないが、この段階での全体的延伸は通常2:1を越えてはならず、1.5:1以下なることが好ましい。これら諸因子の結果として、第2温度に冷却することにより形成されるゲル繊維は、溶剤で高度に膨潤されに連続の網状重合体からなる。このゲルは通常、顕微鏡のレベルでの重合物高密度域及び重合物低密度域を有するが、一般に固体重合物中最大(500μ以上)空隙域を有することはない。

円形断面(或いは長円形、Y線又はX線の孔等)流れ方向に垂直な面内にその最小軸の8倍を超える主軸を有さぬその他の断面)の孔を用いる場合、両ゲル共ゲル繊維に、キセロゲルはキセロゲル繊維に熱可塑性物品は繊維になるであろう。孔の直径は限界ののではないが、代表的な孔の外径(或いは

はその他の主軸)は0.25μ乃至5μである。流れ方向に於ける孔の長さ通常少くとも孔径(或いはその他の類似主軸)の10倍でなければならない、少くとも15倍であることが好ましく、更に好ましくは直径(或いはその他の類似主軸)の少くとも20倍である。

長方形断面の孔を用いる場合、両ゲル共ゲルフィルムに、キセロゲルはキセロゲルフィルムに、熱可塑性物品はフィルムになるであろう。孔の幅及び高さは限界ののではないが、代表的孔は幅2.5μ乃至2μ(フィルム幅に対応して)、高さ0.25μ乃至5μ(フィルム厚みに対応して)である。

孔の長さ(流れ方向に於ける)は通常は孔の高さの少くとも10倍でなければならない、高さの少くとも15倍であることが好ましく、更に好ましくは高さの少くとも20倍である。

第2溶剤による抽出は、ゲル構造を著しく変化させることなく第2溶剤にてゲル中の第1溶剤を置換するように行なわれる。ゲルは若干膨潤又は収縮を認すが、重合物が実質的に溶解、凝固度

いは変換せぬことが好ましい。

第1溶剤が炭化水素である場合の好適な第2溶剤には、炭化水素、塩素化炭化水素、塩素化炭化水素その他が包含され、例えばベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、塩化メチレン、四塩化炭素、三塩化三フッ化エタン(CTFE)、ジエチルエーテル及びジオキサン等である。

最適な第2溶剤は塩化メチレン(沸点59.8℃)及びTCE(沸点47.5℃)である。好適な第2溶剤は、常温沸点が80℃以下、更に好ましくは70℃以下、最適には50℃以下の不飽和揮発性溶剤である。抽出条件は第1溶剤がゲル中全溶剤の1%未満にまで除去するものでなければならない。

諸条件の好適組合せは第1温度150℃乃至250℃、第2温度-40℃乃至40℃及び第1温度-第2温度間の冷却速度少くとも50℃/分である。重合物が最高分子量ポリエチレン等のポリオレフィンである際には、第1溶剤は炭化水素が好ましい。第1溶剤は実質的に非揮発性でな

ればならず、その一尺度は第1温度でのその蒸気圧が1/5気圧(20 kpa)未満、更に好ましくは2 kpa未満となることである。

第1及び第2溶剤の選択に際し、所望の主たる効果は前記の複製性に関するものである。重合物の40℃に於ける第2溶剤への溶解度が、150℃に於ける第1溶剤への溶解度より小さなことも好適である。

一たん第2溶剤含有ゲルが形成されると、第2溶剤を除去して実質的に完全な固体網状重合物を残すような条件で乾燥される。シリカゲルとの類似により得られる材料を本願では「キセログル」(「xerogel」)と称するが、これは僅かゲルの固体マトリックスに対応して液体をガス(例えば酸素又は空気等の不活性ガス)にて置換した固体マトリックスを意味する。「キセログル」なる用語は表面積、気孔率又は孔径の特定の値のものを意味するものではない。

本発明のキセログルを先行技術に従って調製した対応する乾燥ゲル繊維と比較すると、以下に述

べる主たる構造差異がある。本発明の乾燥キセログルの気孔率は、カルブ及びベンジンスの乾燥ゲル繊維の気孔率が約55容量であり、ヌーメットの乾燥ゲル繊維の気孔率が23-65容量であるのに対し、好ましいことに10容量パーセント未満である。本発明のキセログル繊維の表面積(B, B, T法による)は、先行技術の方法にて調製した繊維のそれが2.8 m²/gであるのに対し、1 m²/g未満である。(以下の比較例1及び実施例2を参照されたい。)

本発明のキセログル繊維は、英国特許第2,051,667号及びドイツ国特許公開第3,004,699号の乾燥・未延伸繊維及びスミスとレムストラによる関連物品と対比しても新規である。この差異はスミス及びレムストラの未延伸繊維を75℃以下又は155℃以上にて延伸したとき有害な影響が現われることにより証明される。これに対し本発明のキセログル繊維を室温及び155℃以上で延伸すると有害と云うよりむしろ有益と云える効果を示す。(例えば以下の実施例

540-542を参照されたい。)これらの差異の物理的本性はスミス及びレムストラの未延伸繊維に関する情報に欠けているため明らかでないが、本発明キセログル繊維の以下に述べる諸特性の1以上がスミス及びレムストラの未延伸繊維には欠けているためであると思われる。(1)広角X線回折にて測定した結晶配向指数が0.2未満、好ましくは0.1未満であること。(2)微小孔の気孔率が10%未満、好ましくは5%未満であること。(3)広角X線回折にて測定した結晶化指数(crystallinity index、ビー、エッチ、ヘルマンズ(P.H. Hermans)及びビー、ワイディング(A-Weidinger)、Macromol-Chem 第44巻第24頁(1961年)を参照されたい。)が80%未満、好ましくは75%未満であること。(4)3相晶形態が検出不可量であること。(5)繊維の径を横切る球晶の大きさの部分偏差(fraction variation)が0.25未満であること。

ゲル繊維の延伸は、第2温度に冷却したあと、或いは抽出中又は抽出後に行なわれる。別法とし

てキセログル繊維の延伸、或いはゲル延伸とキセログル延伸の組合せも行なわれる。該延伸は一段又は二段以上にて行なわれる。第1段延伸は室温又は昇温下にて行なわれる。延伸を2段以上で行ない、最終段を120℃乃至160℃の温度で行なうことが好ましく、延伸を少くとも2段で行ない、最終段を155℃乃至150℃の値で行なうことが最も好ましい。実施例、特に実施例5-99及び111-486は、延伸比が特定の繊維性質を得ることに如何に関連するかを説明するものである。

本発明にて製造されるポリエチレン繊維製品は、以下の特性を獲得の組合せで有する繊維を含む点で新規な物品である。少くとも500 g/デニール(好適には少くとも1000 g/デニール、更に好適には少くとも1600 g/デニール、最適には少くとも2000 g/デニール)のモジュラス、少くとも20 g/デニール(好適には少くとも50 g/デニール、更に好適には少くとも40 g/デニール)の弾力、少くとも147℃(好適には少く

とも149℃)の融点、10%以下(好ましくは6%以下)の気孔率及び破断荷重の10%を25℃で5日間かけて測定した際のタリブ値が5%以下(好適には5%以下)。繊維の破断時の伸びは高々7%であることが好ましい。更に該繊維は高度の靱性及び均一性を有する。これらの付加的諸性質は破断までの仕事(work to break)として測定可能であり、少くとも75メガジュール/㎡なることが好ましい。更に下記実施例5-99及び111-489に示すように、各種性質間の値の置き換えは、本発明の方法では、調節された方式で実施可能である。

本発明の新規プロピレン繊維も、これまでのプロピレン繊維では達成されなかつた以下の諸性質を該種の組合せで含むものである。少くとも8g/デニール(好適には少くとも11g/デニール。更に好適には少くとも15g/デニール)の強力、少くとも160g/デニール(好適には少くとも200g/デニール)の引張りモジュラス、少くとも168度(好適には少くとも170度)の主

融点及び10%未満(好適には5%以下)の気孔率。プロピレン繊維は破断時の伸びが20%未満であることも好ましい。

更に本発明繊維の新規な強は、少くとも200g/デニール、好ましくは少くとも200g/デニールのモジュラスを有するポリプロピレン繊維である。

本発明の第1層含有ゲル繊維、第2層含有ゲル繊維及びキセログル繊維も、スミア他及びカルギ並びにベンダスが記載する若干類似の製品の容積気孔率が25-65%であるのに対し10以下である点に於て、該文献記載の製品から区別される新規製造物品である。

特に第2ゲル繊維は、50℃未満の常圧沸点の溶剤を有する点で相当する先行技術の材料とは異なる。以下の実施例100-108に示すように、キセログル繊維の均一性及び円筒形状は、第2層の沸点が低下するにつれて漸次的に改善される。実施例100-108(断面図を参照のこと)にも示したように繊維の強力は、同等の乾燥及び低

伸条件下で、第2層剤として三塩化三アブ化エタン(沸点47.5℃)を用いたときの方がヘキサン(沸点68.7℃)を用いたときよりも高くなる。この最終繊維に於ける改善は、第2ゲル繊維中の第2層剤の濃度に直接連関するべきものである。斯かる第2層剤として好適なものは、適正な沸点のハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレン(二塩化メタン)及び三塩化三アブ化エタンであり、後者が最善である。

第5図は本発明の第1実施態様を概観形態で示すものであり、延伸工程Fは乾燥工程Eに続き、キセログル繊維に対し2段にて行なわれる。第5図に第1混合槽10を示しているが、重量平均分子重少くとも500,000、好ましくは少くとも1,000,000のポリエチレン等超高分子量重合体11及びバタフィン他等の比較的難溶性の第1層剤12が該槽に供給される。第1混合槽10には攪拌機15が設置されている。重合体と第1層剤の第1混合槽10内の滞留時間は、一部の溶解した重合体と一部の比較的細分割された重合体

粒子を含有するスラリーの形成に十分な時間であり、該スラリーは管14にて強力混合槽15へ取出される。強力混合槽15にはらせん状の攪拌ブレード16が設置されている。強力混合槽内での滞留時間及び攪拌速度は、スラリーを溶解にするために十分なものである。強力混合槽15内の温度は、外部加熱、スラリー14の加熱、強力混合により発生した熱のいずれか、或いは前記載の組合せのために、重合物が所望温度(一般に溶解重量の6乃至10%)にて溶剤に完全に溶解できるように十分なものである。該溶液は強力混合槽15から押出し装置18に供給される。該押出し装置18はバレル19を有し、該バレル内部には重合体溶液を適当な高圧及び調節された流速にてギアポンプ及びハウジング23に供給するために電動機22にて操作されるスクリー20がある。電動機24はギアポンプ23を駆動し、重合体溶液を熱い状態で紡糸口25を経て押出すために付与されている。紡糸口25は、繊維を形成せんとする際には円形、X形、長円形又は紡糸口

面での主軸が比較的小なる各形状の孔を多数含みフィルムを形成せんとする際には長方形又は紡糸口金面での主軸が伸びにその他の形状の孔を多数含有する。混合槽15内、押出し装置18内及び紡糸口金25に於ける溶液濃度は全て等しいか或いはゲル化温度(パラフィン油中のポリオレフィンの場合、約100-150℃)を上回るように選択された第1温度(例えば200℃)を上回るものでなければならない。該温度は、混合槽15から押出し装置18、紡糸口金25にわたって異なるものであつても(例えば220℃、210℃、200℃)、一定(例えば220℃)であつてもよい。しかしながら、溶液中の重合物濃度は全くで実質的に同一でなければならない。孔数、従つて形成される繊維の数は限界的ではないが、便宜的な孔数は16、120又は240である。

重合物溶液は紡糸口金25から空隙(air gap)27を通過する。該空隙27は場合により閉じられて真空等の不活性ガスが充填されており、場合によつては冷却促進のためにガスが流される。第1

溶剤を含有する複数のゲル繊維は空隙27を経て急冷浴50に入り、空隙27内及び急冷浴50内の双方にて、第1溶剤中の重合物層厚度が比較的小となつて大部分の重合物がゲル質として変性するような第2温度まで冷却される。空隙内で若干延伸されてもよいが、2:1未満なることが好ましく、延伸比ははるかに小なることが更に好ましい。熱ゲル繊維が空隙27内で実質的に延伸されることは、最終繊維の脆性質に非常に有害であると思われる。

急冷浴50内の急冷液は水が好ましい。急冷液として第2溶剤も使用可能であるが、(急冷浴50は下記の溶剤抽出装置57と一体となつていてもよい。)若干実験した結果では、斯る善正方法は繊維性質を損傷することが判明している。

急冷浴50内のローラー51及び52は、急冷浴を経て繊維を送るよう動作するが、ほとんど又は全く延伸を伴わずに動作することが好ましい。ローラー51と52を横切る際に若干延伸される場合には、繊維から第1溶剤の1筋がにじみ出て

急冷浴50の頂端として捕獲される。第1ゲル繊維3は急冷浴から溶剤抽出装置57に同じ、そこで三塩化三フッ化エタン等比較的低沸点の第2溶剤が管8より供給される。管40へてゆく溶剤は第2溶剤及びゲル繊維3に伴つて運ばれてきた実質的に全ての第1溶剤を含有し、該第1溶剤は第2溶剤中に溶解又は分散する。斯くて溶剤抽出装置57からてゆく第2ゲル繊維41は実質的に第2溶剤のみを含有し、第1溶剤は相対的に僅かでありしない。第2ゲル繊維41は第1ゲル繊維より若干収縮していることもあるが、その他の点では実質的に同一の重合物形態を有する。

第2溶剤は乾燥装置45内で蒸発して実質的に未延伸のメモゲル繊維47が形成され、該繊維はスプール52上に巻取られる。

延伸ラインをスプール52の巻取可能速度より遅い速度で操作せんとする場合には、繊維はスプール52又は解かるスプールの複数から、駆動供給ローラー54及び遊びローラー55を経て第1加

熱管56に供給される。管56は長方形、円形又はその他の適当な形状である。管56はその内径が120℃乃至140℃となるように十分に加熱される。繊維は、部分延伸繊維となるように、比較的高い延伸比(例えば10:1)にて延伸され、駆動ローラー61及び遊びローラー62により巻取られる。該繊維は、ローラー61及び遊びローラー62から、例えば150-160℃等若干高温となるように加熱されて第2加熱管63に引き取られ、次に駆動巻取りローラー65及び遊びローラー66にて巻取られる。該ローラーは、加熱管63内での延伸比が所望比例えば2.5:1となるのに十分な速度で操作される。この第1実施態様に製造された2回延伸繊維68はスプール72上に巻取られる。

本発明の方法の6工程を参照すると、層形成工程Aは混合器15及び15内で行なわれることが了解できる。押出し工程Bは装置18及び25にて、特に紡糸口金25を通して行なわれる。冷却工程Cは空隙27及び急冷浴50内で行なわれ

る。抽出工程Dは溶剤抽出装置57にて行なわれる。乾燥工程Eは乾燥装置45にて行なわれる。延伸工程Fは要素52-72、特に加熱管56及び65内で行なわれる。しかしながら、糸のその他の各部分にもある程度の延伸を行ない、温度が加熱管56及び65の温度より実質的に低い場合ですらそうである。斯くて、例えば、ある程度の延伸(例えば2:1)は急冷浴50内、溶剤抽出装置57内、乾燥装置45内、或いは溶剤抽出装置57及び乾燥装置45間にて生ずることがある。

本発明の第2実施態様の概要形態を第6図にて説明する。第2実施態様の断面形成及び押出工程のA及びBは、第5図に示した第1態様のそれらと実質的に同一である。すなわち、重合物及び第1溶剤を第1混合槽10内で混合し、管14内のスクリーとして強力混合装置15に導く。該混合装置は重合物の第1溶剤溶解液を形成するように作動する。押出し装置18により該溶液は圧力下でギアポンプ及びバウジング25を通過し、次に紡糸口金27内の複数の孔を通過する。熱第1

61及び遊びロール62にて巻取られ、150乃至160℃の比較的高温で作動する加熱管65を通過する。該繊維は、加熱管65内で所望、例えば2.5:1の延伸比となるに十分な速度で作動する駆動巻取ロール65及び遊びロール66により巻取られる。第2実施態様にて製造される2回延伸繊維は、次にスプール72上に巻取られる。

第6図の実施態様を第5図の実施態様と比較すると、延伸工程Fが2部分に分断されていること、加熱管57に導かれる第1部分は抽出及び乾燥段階の第1ゲル繊維53に造られること、及び加熱管65に導かれる第2部分は乾燥段階のキセロゲル繊維48に造られることが了解されるであろう。

本発明の第5実施態様を第7図に示すが、溶液形成工程A、押出し工程B及び冷却工程Cは実質的に第5図の第1実施態様及び第6図の第2実施態様と同一である。すなわち、重合物及び第1溶剤を第1混合槽10内で混合し、管14内のスクリーとして、重合物の第1溶剤溶解液を形成する

ゲル繊維28は空腔27及び急冷浴50を通過して冷第1ゲル繊維53を形成する。

冷第1ゲル繊維53は加熱管57を経て駆動ロール54及び遊びロール55上に導かれる。加熱管57は、第5図に示す第1加熱管56よりも一般に長目である。加熱管57の長さ是一般に、第5図の第1実施態様の巻取りスプール52及び加熱管56間のキセロゲル繊維(47)の速度よりも高速となる、第6図の第2実施態様の繊維53の速度を補償するものである。繊維53は、加熱管57を経て駆動巻取ロール59及び遊びロール60により、比較的高延伸比(例えば10:1)となるように延伸される。延伸された第1ゲル繊維53は、抽出装置57に導かれる。

抽出装置57では第2溶剤によりゲル繊維から第1溶剤が抽出され、第2溶剤含有ゲル繊維42は乾燥装置45に導かれる。第2溶剤はそこでゲル繊維から蒸発され、延伸済みのキセロゲル繊維48はスプール52上に巻取られる。

次にスプール52上の繊維は、駆動供給ロール

により作動する、強力混合装置15に導くのである。押出し装置18により該溶液は圧力下でギアポンプ及びバウジング25を通過し、次に紡糸口金27内の複数の孔を通過する。熱第1ゲル繊維28は空腔27及び急冷浴50を通過して冷第1ゲル繊維53を形成する。

冷第1ゲル繊維53は駆動ロール54及び遊びロール55上を過り加熱管57に導かれる。加熱管57は一般に第5図の第1加熱管56よりも長目である。加熱管57の長さは、一般に、第5図の第1実施態様に於ける巻取りスプール52-加熱管56間のキセロゲル繊維(47)の速度よりも大となる第7図第5実施態様での繊維53の速度を補償するものである。第1ゲル繊維53は、加熱管57内での延伸比が所望例えば10:1となるように操作される駆動ロール61及び遊びロール62により巻取られる。

一回延伸の第1ゲル繊維53は、ロール61及び62から別様に加熱された管64に導かれ、駆動巻取ロール65及び遊びロール66により延

伸される。駆動ロール65は、該繊維を加熱管64内で、所定延伸比例例えば2.5:1にて延伸する十分なる速さで操作される。加熱管64内の搬送速度は、ロール61及び62からやつてくる1回延伸ゲル繊維の速度にあわせるため、比較的の高速度であり、従つて第7図の第5実施態様に於ける加熱管64は、第6図の第2実施態様又は第5図の第1実施態様に於ける加熱管65よりも一般に長目になるであらう。加熱管57及び64での延伸中に第1溶剤が繊維からにじみでるが(各管の出口にて捕集される)、第1溶剤は十分に非揮発性であるので、これらの加熱管のいずれに於てもその蒸発するわけではない。

2回延伸第1ゲル繊維は引続き溶剤抽出装置57へ導かれ、そこで第2の揮発性溶剤が第1溶剤を繊維から抽出する。実質的に第2溶剤のみを含有する第2ゲル繊維は、次に乾燥装置45内で乾燥され、続いて2回延伸繊維70はスプール72上に巻取られる。

第7図の第5実施態様を第5図及び第6図の差

含有するどろどろした(mushy)液相及びポリエチレンを8.7重量%含有するゴム状ゲル相である。ゲル相を集めて片状に切断し、L/D 21/1のポリエチレン製スクリーンを備えた2.5m(1インチ)スターリング(Sterling)押出機に供給した。該押出機は10 RPM、170℃にて操作され、入口径1m、出口径1m、長さ6mの円錐状単孔紡糸ダイを備えていた。

押出機スクリーンによるゲルの変形及び圧縮のため、パラフィン油がゲルから浸出した。押出機バレル内底にたまったこの油は、押出機のホッパー側面部から大部分排出された。押出機の出口端部で、径約0.7mmのゲル繊維が1.6m/分の速度にて集められた。該ゲル繊維は2.4-3.8重量%のポリエチレンからなる。ゲル繊維の固形分含量は時間と共に実質的に変化した。

ヘキサンを用いて押出ゲル繊維からパラフィン油を抽出し、真空中50℃にて該繊維を乾燥した。乾燥ゲル繊維の密度は0.526g/cm³であつた。従つてポリエチレン成分の密度0.960に基いて

初の2つの実施態様と比較すると、延伸工率(第5実施態様では2段共冷却工程じのあと、溶剤抽出工程Dの前でなされること)が了解されるであらう。

本発明の方法を以下の実施例により更に説明する。最初の例ではスムーグ化及びカルブ並びにベニングスの論文の先行技術を説明する。

比較例1

P T P B のカイ形複性機を備えたガラス容器に、線状ポリエチレン(Hercules UHMW1900として市販のもの、24 IV、分子量約 4×10^6) 5.0重量%、パラフィン油(J. T. Baker、セイボルト粘度54.5-55.5) 94.5重量%及び酸化防止剤(商品名Ionalにて市販のもの) 0.5重量%を充填した。

該容器を真空圧下で密封し、攪拌しながら150℃に加熱した。次に容器及びその内容物を伸つくりした攪拌状態に48時間継続した。この期間の終りに溶剤を室温まで冷却した。冷却された溶剤は2相に分離した。ポリエチレンを0.45重量%

計算すると、ゲル繊維には7.3%容量パーセントの空隙がある。水銀ボロシオメーターを用いて気孔容積を測定すると2.58cc/gであつた。表面積のB. E. T 測定の結果は2.88m²/gであつた。

該乾燥繊維を長さ1.5メートルの熱管内真空雰囲気下で延伸した。繊維供給速度は2m/分であつた。管端は入口の100℃から次第に上昇し出口では150℃であつた。

フィラメントは非均質であるため、50/1を超える延伸比で20分を超える期間にわたつて延伸せんとしてもフィラメントが破断して連続できないことが判明した。

50/1の延伸比にて調製した繊維の性質は以下の通りである。

デニール	99
弾力	2.5g/d(デニール)
モジュラス	980g/d
破断時の伸び	5%
破断までの仕事	$6.5 \times 10^3 \text{ J/g}$
	(6750インナーボンド/立方インチ)

次の実施例は本発明を説明するものである。

実施例 2

アトランタリサーチ コーポレーション社 (Atlantic Research Corporation) 製のオイルジャケット付二重らせん混合機 (ヘリコン、Helicone[®]) に、線状ポリエチレン (Hercules UHMW 1900、171V 及び分子量約 2.5×10^6) 5.0 重量% とパラフィン油 (J. T. Baker、セイボルト粘度 345-355) 94.5 重量% を充填した。充填物を攪拌 20 rpm で攪拌しながら 2 時間で 200°C でまで加熱した。200°C に到達後更に 2 時間攪拌を維持した。

ヘリコン混合機の底部排出開口部には径 2 mm 長さ 9.5 mm の単孔毛管形ホライドが付属していた。ホライドの温度は 200°C に維持された。

混合機に加える圧力及び混合機ブレードの回転は、充填物がホライドを経て押出されるような値とした。押出された押出液フィラメントを、ホライドの下 3.3 cm (1.3 インチ) に位置する水浴に至る通路にて急冷シゲル状態にした。該ゲルフ

ィラメントを 4.5 メートル/分の速度で直径 1.52 cm (6 インチ) のボビン上に連続的に巻取つた。

ゲル繊維のボビンを三塩化三フタ化エタン (フルオルカーボン 115 成) は「TCTFE」に浸漬し、ゲルの成分であるパラフィン油を本溶剤と置換した。このゲル繊維をボビンから考慮し、22-50°C でフルオルカーボン溶剤を蒸発させた。

乾燥繊維は 970 ± 10 g/デニールであった。密度勾配法による繊維の密度は 950 kg/m³ であった。従ってポリエチレン成分の密度 960 kg/m³ に基いて乾燥繊維の空隙率を計算すると 1% であった。表面積の B. B. T. 測定値は 1 m²/g 未満であった。

窒素シールした熱管内に乾燥繊維を 2 mm/分 で供給し、入口を 100°C に出口を 140°C に維持した。熱管内でも時間におたり繊維を 45/1°C 連続延伸したが、繊維の破断は起らなかった。延伸繊維の性質は以下の通りである。

第 1 表

デニール	225	強力	モジュラス	伸び	破断までの仕事
力	57.6 g/d	モジュラス	1460 g/d	伸び	4.1%
破断までの仕事	129 × 10 ³ J/m ²	(12900 インチ・ポンド/平方インチ)			
実施例 3-9					
実施例 2 に記載の手順に従い、以下の材料及び方法のパラメータを変えて一連の繊維試料を調製した。					
a. ポリエチレン IV (分子量)					
b. 重合体ゲル濃度					
c. 延伸温度					
d. 繊維のデニール					
e. 延伸比					
得られた最終繊維の諸性質に関する実験結果を第 I 表に示す。重合体の重量粘度は、実施例 3-4 9 では 2.4、実施例 50-9 9 では 1.7 であった。ゲル濃度は、実施例 26-4 1 では 2%、実施例 5-1 7 では 4%、実施例 42-9 9 では 5%、実施例 18-2 5 では 6% であった。					

実施例	延伸温度 °C	延伸比	デニール	強力 g/d	モジュラス g/d	伸び %	破断までの仕事 Gd/m ²
3	142	15.6	2.8	17.8	455.	6.7	9.4
4	145	15.5	2.8	18.6	480.	6.7	10.1
5	145	19.6	2.2	19.8	610.	5.2	8.1
6	145	13.0	3.4	13.7	350.	6.2	7.0
7	145	16.6	2.7	15.2	430.	5.7	6.6
8	144	23.9	1.8	23.2	730.	4.9	9.2
9	150	16.0	2.7	14.6	420.	5.0	5.8
10	150	27.3	1.6	21.6	840.	4.0	7.0
11	149	23.8	1.8	21.8	680.	4.6	8.0
12	150	27.8	1.6	22.6	730.	4.3	7.5
13	140	14.2	3.1	16.5	440.	5.3	7.1
14	140	22.0	2.0	21.7	640.	4.7	8.5
15	140	25.7	1.7	26.1	810.	4.7	10.2
16	140	3.4	5.6	11.2	224.	18.0	10.7
17	140	14.9	2.9	20.8	600.	5.6	10.7
18	145	19.5	1.7	16.4	480.	6.3	8.2

19	145	117	194	163	430	61	77	39	140	215	103	161	619	42	55
20	145	223	102	241	660	57	112	40	140	368	60	238	875	41	78
21	145	474	48	552	1230	43	122	41	140	597	37	262	1031	36	70
22	150	151	150	140	397	65	65	42	145	134	250	129	344	83	92
23	150	564	40	282	830	44	106	43	145	244	137	223	669	59	114
24	150	528	43	363	1090	45	152	44	145	252	133	232	792	49	98
25	150	128	178	191	440	72	113	45	145	335	100	295	1005	49	118
26	143	103	214	87	178	70	48	46	150	172	195	142	396	56	68
27	146	18	1200	21	22	597	125	47	150	160	210	157	417	72	95
28	146	32	695	27	37	405	112	48	140	112	300	131	316	83	96
29	145	280	79	160	542	49	64	49	140	210	160	230	608	60	124
30	145	502	44	216	725	40	74	50	130	158	649	142	366	60	68
31	145	307	72	227	812	42	78	51	130	445	231	308	1122	44	108
32	145	102	218	162	577	56	87	52	130	243	424	268	880	47	105
33	145	223	99	153	763	28	40	53	130	265	388	236	811	42	79
34	150	287	77	105	230	84	74	54	140	110	933	145	303	84	98
35	150	121	183	126	332	52	55	55	140	283	363	247	695	48	94
36	150	87	255	109	308	59	55	56	140	434	237	303	905	48	117
37	150	174	127	141	471	46	53	57	140	184	559	197	422	66	103
38	140	120	185	127	357	73	81	58	150	157	655	128	337	86	99
59	150	434	237	309	1210	45	124	79	130	286	382	271	975	45	105
60	150	336	306	289	913	48	117	80	130	422	259	347	1200	44	125
61	150	544	189	302	1134	37	109	81	140	403	271	332	1260	40	114
62	150	136	711	104	272	122	120	82	140	587	186	355	1400	40	108
63	150	629	154	305	1008	40	115	83	145	479	228	321	1460	40	100
64	150	266	364	204	638	70	130	84	145	523	209	370	1500	40	122
65	150	361	248	320	1081	53	134	85	130	136	804	128	275	80	87
66	150	520	186	340	1172	41	126	86	150	300	364	248	768	50	106
67	150	733	132	353	1314	38	123	87	130	297	368	286	1005	45	115
68	140	146	661	139	257	149	181	88	140	520	210	360	1436	35	121
69	140	301	321	285	933	45	114	89	140	118	923	103	151	185	183
70	140	456	212	359	1440	39	88	90	140	353	310	298	1004	45	103
71	140	430	225	376	1460	41	128	91	140	234	468	266	730	55	126
72	140	322	301	331	1170	43	120	92	150	146	749	215	236	110	112
73	140	573	169	396	1547	38	134	93	150	357	306	274	876	45	100
74	150	163	594	216	556	55	100	94	150	314	348	270	815	50	107
75	150	206	470	256	752	53	120	95	150	378	289	298	950	45	182
76	150	363	267	330	1144	41	24	96	150	159	687	298	210	100	82
77	130	494	196	304	1284	38	16	97	150	302	362	240	799	50	94
78	130	245	446	264	990	45	97	98	150	361	303	282	959	45	100
								99	150	647	169	321	1453	35	86

繊維の諸性質と方法及び材料のパラメーターとの関係を定めるため、多重層型回帰分析法により第1段のデータの統計解析を行なった。繊維の強さに関して得られた回帰方程式は以下の通りであった。

$$\text{張力, } \varphi/d = -84.7 + 20.0 \text{SR} + 0.49 \text{IV} +$$

$$0.0605 \text{G}^* \text{SR}$$

$$0.0623 \text{T}^* \text{SR} - 0.0156 \text{IV}^* \text{SR}$$

$$- 0.00919 \text{SR}^* \text{SR}$$

但しSRは延伸比

$$\text{IVは重合物のデリカシオン} 135 \text{℃に}$$

於ける極限粘度 (dL/φ)

Gはゲル中の重合物濃度、重量%

Tは延伸温度℃

回帰統計値は以下の通りである。

$$\text{有意水準} = 9.99 \%$$

$$\text{標準誤差見積} = 3.0 \varphi/d$$

張力の観測値と回帰方程式から計算した値の比較を第1図に示す。

第2図及び第3図は、二種の重要要因上での回

帰方程式から計算された張力の等高線である。

実施例3-99の実験では、モジュラスと紡糸パラメータとの相関は一般に張力のそれと平行関係にあった。第4図は、繊維モジュラス対張力のプロットを示すものである。

データ、回帰方程式及び計算値と観測結果のプロットから、本発明の方法は所望の繊維性質を獲得するための実質的な調節を可能とすること及び先行技術の方法より調整可能性及び柔軟性に優れていることが理解されるであろう。

更には、これら実施例の繊維の多数に關し、張力及び/又はモジュラス値は先行技術の値より大である。ドイツ特許公開第5,004,699号及び英國特許GB 2,051,667号の先行技術方法では、調製された繊維全てについて張力は50 GPa (55 φ/d) 未満であり、モジュラスは100 GPa (118 φ/d) であつた。本発明の場合、実施例21, 67, 70, 73, 82, 84及び89の繊維はこの水準を越えており、いずれか一方の性質がこの水準を越えているものは他の実施例にある。

ペンダス及び共同研究者の先行技術文献では、全ての繊維（非通電に調製）につきモジュラスは121 GPa (1572 φ/d) であつた。本発明の場合、実施例70, 71, 73, 82, 83, 84, 88及び99の連続繊維がこの水準を越えた。

実施例71の繊維では、鋭断荷重の10%の長期荷重下23℃にてタリーブ抵抗性を更に試験した。タリーブは下記の通り定義される。

$$\text{タリーブ} = 10.0 \times (A(s, t) - B(s)) / B(s)$$

但しB(s)は荷重5運用後の試験部分の長さであり、

A(s, t)は荷重5運用後の時間tに於ける試験部分の長さであり、

A及びBは共に荷重の関数であり、Aは時間tの関数でもある。

比較のため、商業ナイロンタイヤコード（6デニール、張力96 φ/d ）と米国特許出願セリアル番号第2,528,888号（1981年1月15日出願）に於て表面成長させその後で熱延伸して調製したポリエチレン繊維（10デニール、張力415 φ/d ）のタリーブ試験を同様に行なつた。

試験結果を第5表に示す。

第5表

23℃に於けるタリーブ抵抗

荷重：鋭断荷重の10%

タリーブ%

荷重運用後の時間、日	実施例71の繊維	比較用のナイロンのタイヤコード	表面成長及び延伸したポリエチレン
1	0.1	4.4	1.0
2	0.1	4.6	1.2
6	—	4.8	1.7
7	0.4	—	—
9	0.4	—	—
12	—	4.8	2.1
15	0.6	4.8	2.5
19	—	4.8	2.9
21	0.8	—	—
22	—	4.8	3.1
25	0.8	—	—
26	—	4.8	3.6
28	0.9	—	—

32	0.9	—	—
55	—	4.8	4.0
55	1.0	—	—
39	1.4	—	—
40	—	4.9	4.7
45	1.4	—	—
47	1.4	—	—
50	—	4.9	5.5
51	1.4	—	—
57	—	4.9	6.1
59	1.45	—	—

実施例71の繊維は、破断荷重の10%に等しい長期荷重下、23℃での50日間のクリーブが1.4%であることが判る。比較用の商業ナイロン・タイヤコード及び表面成長ポリエチレン繊維の同様な試験条件下でのクリーブは5%であった。

実施例64、70及び71の繊維の融点及び気孔率を測定した。融点はデュポン990差動熱量計を用いて測定された。試料をアルゴン雰囲気中

10℃/分の速度で加熱した。更には、実施例64、70及び71の繊維の調製出発原料のポリエチレン粉の融点を測定した。

繊維の気孔率は、密度勾配技術を用いてそれらの密度を測定し、同一出発ポリエチレン粉から調製した圧縮成形ブラツクの密度と比較して決定した。(圧縮成形ブラツクの密度は 960 kg/m^3 であった。)

気孔率は以下のようにして計算した。

$$\text{気孔率} \% = \frac{960 - \text{繊維密度, kg/m}^3}{960}$$

結果は以下の通りであった。

試料	融点℃	繊維密度(kg/m ³)	気孔率
ポリエチレン粉	138	—	—
実施例64の繊維	149	982	0
実施例70の繊維	149	976	0
実施例71の繊維	151	951	1

実施例64、70及び71の繊維が示す性質の個々の水準及び組合せ、すなわち少くとも50%の強度、1000g/dを超えるモジュラス、少く

とも 7.5 Gd/m^2 の破断までの仕事及び50日間での5%未満のクリーブ(23℃、破断荷重の10%にて)、少くとも147℃の融点及び10%未満の気孔率は今日まで達成されなかつたと思われる。

以下の実施例では、繊維性質に及びばす第2溶剤の影響について説明する。

実施例100-108

実施例2に記載のよう繊維試料を調製したが、次の諸点を変更した。ヘリコーン混合機の底部排出開口部を採用して重合物溶液を先ずギアポンプに供給し、続いて単孔円錐形紡糸ダイに供給した。紡糸ダイの断面は、入口径の10mmから出口径の1mmまで7.5°の均一なテーパを付けた。ギアポンプ速度は、ダイへの重合物溶液の供給速度が $5.84 \text{ cm}^3/\text{分}$ となるように設定した。押出された紡糸フィラメントを、紡糸ダイの下部20cmに位置する水槽に通過して急冷し、ゲル状態にした。ゲルフィラメントを2.3メートル/分の速度でポピン上K連続的に巻取つた。

ゲル紡糸のポピンを室温にて数種の相異なる溶剤に浸漬し、ゲルの溶剤成分であるパラフィン油を置換した。溶剤及びその沸点は次の通りである。

溶剤	沸点℃
ジエチルエーテル	34.5
ローペンタン	36.1
塩化メチレン	39.8
三塩化三フッ化エタン	47.5
ローヘキサン	68.7
四塩化炭素	76.8
ローヘプタン	98.4
ジオキサン	101.4
トルエン	110.6

溶剤置換ゲル繊維を室温で空気乾燥した。ゲル繊維を乾燥すると各ケース共横寸法が実質的に収縮した。驚くべきことに、キセロゲル繊維の形状及び表面組織は、第2溶剤の沸点にほぼ比例して平滑な円筒形状から次第にそれることが観察された。すなわち、ジエチルエーテルから乾燥した繊維は実質的に円筒状であつたのに対して、トルエン

図 1 表

150℃で延伸したキセロゲル繊維の諸性質

供給速度: 2.0 cm/分

実施例	第2溶剤	延伸比	強力 P/d	モジュラス P/d	伸び %	破断ま での 仕事
100	TCTFE	1.60	23.3	74.0	5.0	6.5
101	TCTFE	2.18	29.4	85.0	4.5	8.1
102	TCTFE	3.21	35.9	124.0	4.5	9.1
103	TCTFE	4.02	37.4	154.0	3.9	9.2
104	TCTFE	4.93	39.8	158.0	4.0	9.6
105	n-hexane	2.45	28.4	108.0	4.8	8.0
106	n-hexane	2.65	29.9	92.0	5.0	9.4
107	n-hexane	3.20	31.9	115.0	4.5	8.7
108	n-hexane	3.37	32.0	114.0	4.5	8.4

実施例110

実施例5-9の手順に従い、繊維製造

12.8 (グリカン中、135℃) 分子量およそ
 2.1×10^4 のアイソクテチアポリプロピレン
 12.8%の8重量%溶液をパラフィン油中200

から乾燥した繊維の断面は「C」状であった。

第2溶剤としてTCTFEとn-ヘキサンを用いて調製したキセロゲル繊維を、各150℃にて繊維が破断するまで延伸比を少しずつ増加させて延伸し、更に比較した。得られた繊維の引張り性質の測定結果は表1に示す通りである。

第2溶剤としてTCTFEを用いて調製したキセロゲル繊維は、延伸比49/1まで連続延伸可能であり、一方ローヘキサンを用いて調製したキセロゲル繊維が連続延伸可能なのは延伸比55/1までである。TCTFE第2溶剤を用いて調製した延伸繊維は、最大延伸比にて強力39.8 P/d、モジュラス158.0 P/d、破断までの仕事9.6 GJ/m³であった。これに対し第2溶剤としてローヘキサンを用いて得られた結果は強力32.0 P/d、モジュラス114.0 P/d、破断までの仕事8.4 GJ/m³であった。

℃にて調製した。ゲル繊維を61メートル/分にて紡糸した。パラフィン油をTCTFEと溶剤置換し、ゲル繊維を室温で乾燥した。乾燥繊維を供給ローラ速度2 cm/分にて25/1に延伸した。延伸は160℃にて1時間おきに連続的に行った。

繊維の諸性質は次の通りであった。

ゲニール	105
強力	9.6 P/d
モジュラス	16.4 P/d
伸び	11.5%
破断までの仕事	9.2×10^9 J/m ³ (9280 インチ・ポンド/立方インチ)

実施例111-486

実施例2に於けるように一連のキセロゲル繊維試料を調製したが、溶解液流速を調節するためギアポンプを使用した。また下記の材料及び方法のパラメータを種々変更した。

- ポリエチレン1V (分子量)
- 重合物ゲル濃度
- ダイの出口径

d ダイ実角 (円錐状オリフィス)

e 紡糸速度

f 溶解液流速

g 急冷距離

h ゲル繊維希釈速度

i キセロゲル繊維ゲニール

調製された各キセロゲル繊維試料を、盛業シートした長さ15メートルの熱管内で延伸し、繊維入口を100℃に、繊維出口を140℃に維持した。熱管への繊維供給速度は4 cm/分であった。(これらの条件下では実際の繊維延長は入口から15 cm離れた場所での管径の1℃以内であった。) 延伸比を系統的に増大させて各試料を連続延伸した。これらの実験の独立変数を以下にK群府する。

重合物繊維粘度 (dL/P)

11.5-実施例172-189,	237-241,
251-300, 339-371	
15.5-実施例111-126, 138-140,	
167-171, 204-236,	
242-243, 372-449, 457-459	

127-実施例127-137, 141-166,
190-203, 244-250,
301-338

209-実施例450-456, 467-486

ゲル濃度

5%-実施例127-137, 141-149, 167
-171, 190-203, 244-260,
274-276, 291-306, 339-371
6%-実施例111-126, 138-140, 204
-236, 242-243, 372-418,
431-486

7%-実施例150-166, 172-189, 237
-241, 261-273, 277-290,
307-338

ダイヤル

インサ ミリメートル

0.04 1 実施例167-171, 237-
241, 244-260, 274
-276, 282-290,
301-306, 317-338,

インサ ミリメートル

366-371, 及び460-
466
0.08 2 実施例111-166, 172-
236, 242, 243, 261
-273, 277-281,
291-300, 307-316,
339-365, 372-459,
及び467-486

ダイヤル(度)

0%-実施例127-137, 141-149, 261
-281, 307-316, 339-365,
419-430
7.5%-実施例111-126, 138-140, 167
-171, 204-243, 251-260,
301-306, 317-338, 372-
418, 431-486
15%-実施例150-166, 172-203, 244-
250, 282-300, 366-371

初糸角度

180℃-実施例172-203, 237-241,
301-322, 339-371
200℃-実施例111-126, 138-140,
167-171, 204-236, 242
-243, 372-486

220℃-実施例127-137, 141-166,
244-300, 232-338,

標準流速(m³/分)

2.92±0.02-実施例116-122, 135-145
150-152, 162-166,
172-173, 196-201,
214-222, 237, 240,
242-245, 251-255,
260-265, 277-284,
288-293, 301, 304-
306, 310-312, 318-
320, 347-360, 368-
370, 372, 395-397,
401-407, 412-414,

419-424, 450-459,
467-481

4.37±0.02-実施例204-208, 230-236,
377-379, 408-411,

5.85±0.05-実施例111-115, 123-134,

146-149, 153-161,

167-171, 180-195,

202-203, 209-213,

223-229, 238-239,

241, 256-259, 266-

276, 285-287, 294-

300, 302-303, 307-

309, 315-317, 321-

326, 335-338, 361-

367, 371, 373-376,

392-394, 398-400,

415-418, 431-433,

482-486

6.07 - 実施例339-346

8.76 - 実施例380-391

8.88 一実施例246-250

1171±0.03 一実施例434-437, 445-449

17.29 一実施例438-440

数 値 範 囲インテ ミリメートル 実施例

5.5 140 116-126

6.0 152 127-137, 158-166,
172-173, 183-198,

222-229, 240-243,

246-259, 282-286,

293-296, 301, 302,

323-330, 366-368,

398-407, 419-430

6.5 165 268-273, 277-281

7.7 196 167-171

13.0 330 450-453

14.5 368 377-391

15.0 381 230-236, 408-411,

431-449, 454-456,

467-486

22.5 572 307-312, 339-349

23.6 600 111-115, 138-140

24.0 610 141-157, 174-182,

199-203, 209-221,

244-245, 287-292,

297-300, 303-306,

319-322, 331-338,

372, 392-394,

412-418, 460-466

以上の各種条件全ての下で、巻取り速度は90
 から162.1mm/分、ゼロゲル濃縮デニールは
 98から161.5K、延伸比は5から174K、
 強力は9から46g/デニールK、引張りモジュ
 ラスは218から1700g/デニールK、伸び
 は2.5から29.4%K、破断までの仕事は1から
 27GJ/m³K変化した。

強力が少くとも30g/デニール(2.5GPa)、
 モジュラスが少くとも1000g/デニール(85

GPa)の繊維を製造する各実施例の結果を第1表
 に示す。

第 IV 表

実施例	キセロゲル結晶デニール	延 伸 破 断 の 結 性 質				破断までの仕事 (GJ/m ²)
		延 伸 比	強 力 \bar{y}/den	モジュラス \bar{y}/den	伸 び $\bar{\epsilon}$	
113	1599	5.0	3.1	1092.	4.0	12.
114	1599	5.7	3.4	1356.	3.6	12.
115	1599	7.2	3.7	1490.	3.5	13.
119	1837	6.3	3.5	1257.	4.2	11.
122	1289	3.7	3.2	988.	4.5	14.
126	440.	4.1	3.1	1051.	4.5	13.
128	1260.	2.8	3.1	816.	5.5	16.
130	1260.	3.3	3.3	981.	4.5	15.
131	1260.	4.3	3.5	1179.	4.0	14.
132	1260.	4.0	3.7	1261.	4.5	16.
133	1260.	3.9	3.0	983.	4.0	11.
134	1260.	5.3	3.6	1313.	4.0	13.
135	282	2.6	2.9	1062.	3.5	10.
136	282	2.6	3.0	1034.	3.5	1
137	282	3.7	3.0	1261.	3.5	10.

実施例	キセロゲル結晶デニール	延 伸 比	強 力		伸 び $\bar{\epsilon}$	破断までの仕事 (GJ/m ²)
			\bar{y}/den	\bar{y}/den		
140	168.	2.3	2.6	1041.	3.5	9
145	568.	4.0	3.0	1157.	4.0	12.
146	231	2.1	3.2	763.	4.0	14.
147	231	2.3	3.6	1175.	4.2	16.
148	231	2.2	3.3	1131.	4.0	15.
149	231	1.9	3.1	1090.	4.0	13.
151	273.	3.1	2.8	1117.	3.5	10.
157	1444.	6.4	2.9	1182.	3.0	10.
160	408.	3.5	3.0	1124.	4.0	12.
164	1585.	3.6	3.2	1210.	4.0	12.
166	1585.	3.9	3.3	1168.	4.0	12.
168	344.	2.6	3.0	721.	5.0	13.
169	344.	4.0	3.2	1188.	4.0	12.
170	344.	2.6	3.0	1060.	4.0	9
171	344.	2.9	3.1	1172.	4.0	11.
179	1017.	6.8	2.9	1179.	4.0	11.
182	352.	6.5	3.3	1146.	3.7	13.

実測例	キセロゲン酸縮ブニール	延伸比	強 力	モジュラス	伸 び	破断までの仕事
			f/den	f/den	$\%$	(GJ/m^2)
189	1958.	4.4.	2.7.	1050.	3.5	10.
195	885.	5.9.	3.1.	1150.	4.0	11.
201	496.	3.3.	2.9.	1082.	4.0	11.
206	846.	5.7.	3.1.	955.	4.5	12.
208	846.	6.3.	3.5.	1259.	3.5	13.
212	368.	5.5.	3.9.	1428.	4.5	17.
213	368.	4.9.	3.5.	1311.	4.0	14.
220	1200.	8.1.	3.4.	1069.	4.0	13.
221	1200.	6.0.	3.0.	1001.	4.0	11.
227	1607.	4.2.	3.0.	1050.	4.0	12.
228	1607.	4.7.	3.0.	1114.	3.5	10.
229	1607.	5.5.	3.5.	1216.	4.0	13.
233	1060.	3.4.	3.0.	914.	4.5	12.
235	1060.	5.0.	3.7.	1279.	4.1	14.
236	1060.	7.4.	4.5.	1541.	4.0	19.
245	183.	2.3.	2.6.	1014.	4.0	11.
247	247.	1.6.	3.0.	1005.	4.5	14.
248	247.	1.0.	3.0.	1100.	4.0	11.

実測例	キセロゲン酸縮ブニール	延伸比	強 力	モジュラス	伸 び	破断までの仕事
			f/den	f/den	$\%$	(GJ/m^2)
249	247.	1.1.	3.1.	1132.	4.0	12.
250	247.	1.9.	3.7.	1465.	3.8	15.
251	165.	3.4.	3.1.	1032.	4.5	13.
252	165.	3.3.	3.1.	998.	4.5	13.
254	165.	4.1.	3.1.	1116.	4.0	11.
255	165.	4.0.	2.9.	1115.	4.0	10.
272	1200.	4.1.	2.4.	1122.	3.0	8.
273	1200.	6.4.	2.7.	1261.	2.5	7.
274	154.	2.7.	3.0.	854.	4.5	13.
275	154.	4.4.	3.2.	1063.	4.5	12.
276	154.	3.8.	3.0.	1054.	4.0	10.
280	291.	3.9.	3.0.	978.	4.0	12.
281	291.	4.3.	2.9.	1072.	4.0	11.
284	254.	3.0.	3.2.	1099.	4.5	14.
308	985.	2.7.	3.0.	900.	4.3	12.
309	985.	3.4.	3.5.	1210.	3.8	12.
311	306.	3.0.	3.1.	990.	4.4	14.
312	306.	3.0.	3.2.	1045.	4.0	15.

実施例	キセロゲル繊維デニール	延伸比	強 力 P/den	モジュラス E/den	伸 び ϵ	破断までの仕事 (GJ/m^2)
314	1234.	45.	57.	1320.	4.0	12.
315	344.	25.	30.	970.	4.0	11.
317	254.	29.	32.	1270.	3.5	11.
320	190.	29.	30.	1060.	4.0	12.
322	307.	25.	29.	1030.	4.0	11.
323	340.	25.	34.	1293.	4.1	15.
324	340.	23.	33.	996.	4.4	14.
325	340.	30.	37.	1241.	4.1	15.
326	340.	35.	39.	1480.	3.7	14.
327	375.	24.	30.	920.	4.5	14.
328	373.	27.	34.	1080.	4.5	16.
329	373.	30.	36.	1349.	4.0	14.
330	373.	35.	37.	1377.	3.9	14.
332	218.	34.	35.	1520.	3.9	14.
333	218.	30.	37.	1364.	4.0	16.
334	218.	30.	31.	1172.	3.9	12.
335	326.	26.	37.	1260.	4.5	16.
336	326.	30.	39.	1387.	4.2	16.

実施例	キセロゲル繊維デニール	延伸比	強 力 P/den	モジュラス E/den	伸 び ϵ	破断までの仕事 (GJ/m^2)
337	326.	42.	42.	1454.	4.0	18.
338	326.	42.	37.	1440.	3.9	15.
339	349.	55.	29.	1330.	3.3	9.
345	349.	31.	29.	1007.	4.5	14.
346	349.	31.	34.	1165.	4.3	14.
357	772.	45.	31.	990.	4.4	16.
358	772.	51.	27.	1356.	3.0	11.
359	772.	58.	32.	1240.	3.7	12.
360	772.	59.	33.	1223.	3.8	13.
364	293.	47.	38.	1407.	4.5	17.
375	1613.	30.	30.	960.	4.1	11.
379	791.	46.	32.	1110.	3.9	12.
382	1056.	68.	34.	1280.	3.7	12.
383	921.	51.	31.	1090.	4.0	14.
386	1057.	69.	34.	1250.	3.8	13.
387	984.	59.	33.	1010.	4.3	14.
394	230.	29.	31.	982.	4.3	13.
400	427.	32.	30.	970.	4.1	12.

実施例	サセコゲル縮結アニール	延伸比	強 力	モジュラス	伸 び	破断までの仕事 (GJ/m ²)
			P/den	P/den	$\%$	
405	1585.	3.9	3.3	1124.	3.6	2.4
407	1585.	174.	3.2	1040.	4.0	1.3
418	1570.	5.1	3.3	1160.	3.7	1.1
419	344.	2.3	3.0	1170.	3.8	1.1
421	1193.	3.0	3.1	880.	4.6	1.4
422	1193.	3.9	3.5	1220.	3.9	1.3
423	1193.	5.1	3.4	1310.	3.4	1.1
424	1193.	5.0	3.6	1390.	3.6	1.3
426	1315.	3.2	3.0	860.	4.4	1.2
427	1315.	4.2	3.3	1160.	3.9	1.3
428	1315.	4.6	3.4	1170.	3.8	1.3
429	395.	1.9	3.5	840.	4.5	1.2
430	395.	2.5	3.1	1100.	3.9	1.3
435	1455.	3.6	3.1	920.	4.3	1.2
436	1455.	4.3	3.1	1120.	3.6	1.1
437	1455.	5.1	3.3	1060.	3.3	1.1
440	1316.	3.7	3.2	1130.	4.0	1.3
441	453.	3.1	3.2	990.	4.7	1.4

実施例	サセコゲル縮結アニール	延伸比	強 力	モジュラス	伸 び	破断までの仕事 (GJ/m ²)
			P/den	P/den	$\%$	
442	453.	4.9	3.9	1320.	4.4	1.8
443	453.	3.4	3.3	1060.	4.4	1.3
444	453.	5.5	3.6	1410.	3.6	1.4
446	402.	2.8	3.0	1107.	4.0	1.1
447	402.	2.2	3.0	870.	5.0	1.4
448	402.	3.4	3.6	1175.	4.3	8.
449	402.	3.8	3.7	1256.	4.3	1.5
451	461.	3.3	3.3	1070.	4.4	1.4
452	461.	3.8	3.5	1130.	4.1	1.3
453	461.	4.0	3.5	1220.	3.7	1.2
454	64.	1.4	3.4	1080.	4.7	1.3
455	64.	1.7	3.5	1263.	3.4	1.1
456	64.	2.6	4.0	1453.	3.8	1.2
460	268.	3.2	3.5	1220.	4.3	1.5
462	268.	2.9	3.4	1110.	4.2	1.4
463	268.	3.2	3.4	1110.	4.1	1.6
464	268.	4.3	4.0	1390.	3.9	1.5
465	420.	5.3	4.1	1550.	3.7	1.6

実施例	キセロゲル繊維デニール	延伸比	強 力	モジュラス	伸 び	破断までの仕事 (GJ/m ³)
			g/den	g/den		
466	420	2.7	51	1010	4.0	12
467	371	2.4	51	960	4.4	13
468	371	6.3	45	1560	3.9	17
470	1254	4.0	55	1100	4.1	13
471	1254	4.3	37	1190	4.0	14
472	1254	4.5	38	1320	4.0	14
473	1254	6.6	39	1600	3.5	13
474	210	4.4	43	1700	3.5	15
475	210	2.1	54	1170	4.0	12
476	210	2.7	58	1420	3.6	14
479	1227	5.0	54	1180	4.1	14
480	1227	4.8	55	1140	4.1	13
481	1227	4.4	55	1230	4.1	14
483	1294	2.9	31	1000	4.3	13
484	1294	4.2	36	1350	3.7	14
485	340	2.6	32	1160	3.8	11
486	340	1.8	27	1020	4.1	11

繊維性質と方法及び材料のパラメーターとの関係
を定めるため、第1表に表記の実施例を含め、
実施例111-486の全データを、多変数回帰
分析手法により統計分析した。繊維強力に関して
得られた回帰方程式は以下の通りであった。
強力、 $P/d = 1.88 + 2.221V' + 1.147Q' +$

$$\begin{aligned}
 & 1.948TM' + 0.822Q' - 1.167L' \\
 & - 2.438DO' + 0.532SR - 0.726 \\
 & 1V'DA' + 1.3991V'TM' + 0.534 \\
 & 1V'L' + 0.0461V'SR - 0.754 \\
 & Q'DA' - 0.391Q'Q' - 0.419Q'DO' \\
 & - 1.327DO'TM' + 0.366DO'L' - \\
 & 0.577DA'TM' - 0.790DA'Q' - \\
 & 0.034DA'SR - 0.049TM'SR + \\
 & 0.809Q'L' - 0.313Q'DO' - 0.344 \\
 & (1V')^2 + 0.115(L')^2 + 0.564 \\
 & (DO')^2 - 0.00237(SR)^2
 \end{aligned}$$

但し、 $1V' = (\text{重合体} 1V \cdot dL/d - 1.44) / 3.1$

$Q' = \text{ゲル濃度} \%$

$TM' = (\text{紡糸速度} C - 200) / 20$

$Q' = (\text{紡糸速度} C / \text{分} - 4.38) / 1.46$

$L' = (\text{急冷距離インチ} - 15) / 9$

$DO' = 1.4427 \log(\text{キセロゲル繊維デニール} / 500)$

$SR = \text{延伸比} (\text{キセロゲル繊維デニール} / \text{延伸繊維デニール})$

$DA' = (\text{ダイ角度} - 7.5) / 7.5$

$D' = (\text{ダイ出口径インチ} - 0.06) / 0.02$

該回帰分析の統計量は以下の通りである。

F比(26546) = 69

有意水準 = 99.9%

標準誤差見積 = 2.6 グラム/デニール

強力を1g/d増大させるために要する因子の
変化の大きさを考慮すると実験空間の中心部附近
に於けるこれらの諸効果は疊加できるが、結果は
以下の通りである。

因 子	強度を1 φ/d 増大させるための 要する因子変化
IV	+1 dL/φ
濃度	+1 重量%
紡糸温度	+10 $^{\circ}\text{C}$
紡糸速度	\pm (ヤード) $\alpha/\text{分}$
ダイ径	-0.010 インチ
ダイ角度	-2 度
急所距離	-4 インチ
セロゲル繊維プール	-2.5
延伸比	+2/1

重合物IVの増大、ゲル濃度の増大、紡糸温度の上昇、ダイ径の減少、急所距離の減少、セロゲル繊維径の減少、延伸比の増大及び90°ダイ角度（真直な毛細管）により繊維の強度を増大した。本発明の方法は、所望の繊維性質を獲得するための実質的な調節を可能とすること及び調節可能性及び柔軟性が先行技術のそれよりも優れていることが理解されるであらう。

これらの実験に於て、繊維モジュラスに対する

方法パラメーターの効果は、これら変数の強度に対する効果に一般に平行する。繊維モジュラスと強度との相関関係は以下の通りであつた。

モジュラス $\varphi/d = 4.2$ （強度 φ/d ）-258
モジュラスと強度との相関の有意性は99.9%であつた。モジュラスの標準誤差見方は107 φ/d であつた。

これらの実施例の繊維のうち、多数のものが先行技術の方法で得られたものより高い強度及び／又は高いモジュラスを示したことは推測さねばならない。

密度及び気孔率を、数種のセロゲル及び延伸繊維に付き測定した。

実施例	セロゲル繊維		延伸繊維	
	密度 kg/m^3	気孔率 %	密度 kg/m^3	気孔率 %
115	934	2.7	—	—
122	958	0.2	965	0
126	958	0.2	—	—
182	906	5.6	940	2.1

これら試料の気孔率は、前記の先行技術方法でのそれらと比較して実質的に低かつた。

実施例487-583

以下のマルチフィラメントの紡糸及び延伸に関する実施例では、実施例2に記載のように重合物溶液を調製した。ギアポンプを用いて溶液の流速を調節しながら、該溶液を16孔紡糸ダイに通して紡糸した。紡糸ダイの孔は長さ対径の比が25/1の真直な毛細管であつた。各毛細管の前面には尖角60°の円錐状入口部を設けた。

マルチフィラメント形成ヤーンを、紡糸ダイのすぐ下位位置する水浴に通すことにより、急所してゲル状にした。ゲルヤーンを孔あきダイチューブ上に巻取つた。

実施例485-495

マルチフィラメントヤーンの一例「乾燥延伸」

ゲルヤーンの巻取りチューブを大気ノズタレー装置内でTCTF8で抽出し、ゲルの液体成分であるパラフィン系溶剤と置き換えた。ゲル繊維をチューブから巻戻し、強度をTCTF8溶液を蒸

発させた。

乾燥セロゲルヤーンを低速供給ゴダツト及び遊びロールで、固定シールした熱管を経て、高速駆動の第2ゴダツト及び遊びロールに通して延伸した。延伸糸を巻取機に集めた。

ヤーンが供給ゴダツトを出て熱管に入る前の間、ヤーンは一様延伸（約2/1）されることが注目された。繊維延伸比、すなわちゴダツトの表面速度間の比を以下に配す。

実施例487-495では、16フィラメント紡糸ダイの各孔の径は1ミリメートル（0.040インチ）であり、紡糸速度2200（熱管内での）延伸速度1400、延伸中の供給ロール速度は4cm/分であつた。実施例487-490での重合物IVは1.75であり、ゲル濃度は7重量%であつた。実施例491-495での重合物IVは2.26であつた。ゲル濃度は、実施例491では9重量%、実施例492-495では8重量%、実施例494及び495では6重量%であつた。ダイ表面から急所までの距離は、実施例487、488、499、

及び495では7.52cm(3インチ)、実態例
490-493では15.2cm(6インチ)であつた。
その他の紡糸条件及び最終ヤーンの諸性質は次の
通りであつた。

ヤ ー ン の 諸 性 質

実態例	紡糸速度 $\alpha/\text{分-フィラメント}$	ゲル繊維巻取速度 $\alpha/\text{分}$	延伸比	デニール	強 力 P/d	モジュラス P/d	伸 び $\%$	破断までの仕事 GJ/m^3
487	1.67	117.6	3.5	4.1	3.6	1570	3.3	13
488	2.86	49.1	2.5	13.6	2.7	1098	3.7	10
489	2.02	35.7	2.5	13.2	2.9	1062	3.6	10
490	2.02	33.7	3.0	12.6	3.1	1275	3.5	11
491	1.98	16.2	2.5	15.1	3.3	1604	3.0	11
492	1.94	22.5	2.5	22.7	2.9	1231	3.3	11
493	1.94	22.5	3.0	14.3	3.4	1406	3.3	12
494	1.99	30.3	3.0	12.9	3.4	1319	3.4	12
495	1.99	30.3	3.5	11.2	3.5	1499	3.2	13

実施例496-501

マルチファイメントヤーンの一設「脱式延伸」

いまだパラフィン油を含有する巻取りダムヤーンを、低速供給ゴダツト及び遊びロールで、瞬間シールした熱管を経て高速駆動の第2ゴダツト及び遊びロール上に通して延伸した。ヤーンが供給ゴダツトを出て熱管に入る前、ヤーンが一瞬延伸される(約2/1)ことが注目された。線径延伸比すなわちゴダツトの表面速度間の比を以下K配す。延伸ではパラフィン油が実質的に蒸発することはない。(パラフィン油の蒸気圧は149℃で0.001気圧である。)しかしながら、ダムヤーンのパラフィン油含量の半分が延伸中に抽出した。該延伸ダムヤーンをソックスレー装置内でTUTFRKにて抽出し、絞いて希釈して室型で乾燥した。

実施例496-501の各々K配で、粘糸強度は2200、ダム強度は6重量%、粘糸ダイから水糸糸路までの距離は7.6cm(3インチ)であつた。

実施例496及び499-501での粘糸ダイの

各孔の径は0.1cm(0.040インチ)であつた。実施例497及び498K配ける孔径は0.075cm(0.030インチ)であつた。実施例496及び499-501K配ける重合物IVは1.75℃であつた。実施例497及び498での重合物IVは2.26℃であつた。その他の粘糸条件及び最終ヤーンの諸性質は以下の通りであつた。

ゲル 線 維

実施例	粘糸糸径 α/粘-ファイメント	各糸速度 cm/分	延 伸 比	延 伸 比 比	デニール	強 力 g/d	モジュラス g/d	伸 び %	撚糸までの仕事 GJ/m ³
496	2.02	313	140	2.2	206	25	1022	3.7	9
497	1.00	310	140	12.5	136	28	1041	3.6	9
498	1.00	310	140	15	94	32	1589	2.8	9
499	2.02	313	120	2.0	215	30	1108	4.5	14
500	2.02	313	120	2.25	192	50	1163	4.2	13
501	2.02	313	120	2.0	203	27	1008	4.2	11

実施例502-553

以下の実施例では、同一初期バツタのヤーンを方式の異なる2段法で延伸したときの比較を行なう。延伸は全て陽室シールド熱管内で行なつた。

実施例502

ゲルマーンの調整

実施例2Kに於けるような22.6LVポリエチレンの6重巻多相膜からゲルマーンを調整した。16孔×0.075cm(0.050インチ)のダイを用いて該ヤーンを紡糸した。紡糸温度は220℃、紡糸速度は1cm²/分-フィラメントであつた。ダイ面から巻付筒までの距離は7.6cm(3インチ)であつた。巻取速度は308cm/分であつた。16フィラメントゲルマーンを9ロール調整した。

[「僅一能」式(*W&T-W&T*)延伸]

本方式ではパラフィン包含有ゲルマーンを2層延伸した。第1段では前記実施例502K記載の16フィラメントゲルマーンを3ロール組合せて一層に延伸し、48フィラメントの延伸ゲルマ

ーンを調整した。第1段延伸条件は延伸温度120℃、供給速度35cm/分、延伸比12/1であつた。この点で第1段延伸ゲルマーンの試験料をTUTFRで抽出・乾燥し、引張り性質を試験した。結果を実施例503として以下K示す。

第1段延伸ゲルマーンの残りを1m/分の供給速度で再延伸した。その他の第2段延伸条件及び延伸ヤーンの物理的性質を以下K記す。

実施例	第2段 延伸温 度℃	第2段 延伸比	デニール	強 力 P/d
503	---	---	504	22
504	150	15	320	28
505	150	175	284	29
506	150	2.0	242	33
507	140	15	303	31
508	140	175	285	32
509	140	225	222	31
510	145	175	285	31
511	145	2.0	226	32

実施例	第2段 延伸温 度℃	第2段 延伸比	デニール	強 力 P/d
512	145	225	205	31
513	150	15	310	28
514	150	17	282	28
515	150	2.0	225	33
516	150	225	212	31

実施例	モジュラス P/d	伸び %	破断ま での仕事 GJ/m ³	融 点 ℃
513	1046	3.0	9	---
514	1254	2.9	8	---
515	1436	2.9	9	---
516	1621	2.6	8	152.160

*未延伸ヤセロゲル繊維は158℃で融解した。

実施例	モジュラス P/d	伸び %	破断ま での仕事 GJ/m ³	融 点 ℃
503	614	5.5	12	147
504	1259	2.9	8	111.111
505	1396	2.6	8	150.157
506	1423	2.8	9	---
507	1280	3.1	9	111.111
508	567	3.0	9	149.155
509	1577	2.6	8	---
510	1357	3.0	9	---
511	1615	2.7	8	---
512	1583	2.5	8	151.156

実施例515の繊維の密度の測定結果は980kg/m³であつた。従つて繊維の密度は正縮成形ブラツタの密度より高く、気孔率は実質的にゼロであつた。

実施例517-522

[「僅一能」式(*W&T-DRY*)延伸]

本方式ではゲルマーンを一度延伸して次K TUTFRで抽出し、乾燥後再度延伸した。

第1段では、実施例502K記載の16フィラメントゲルマーンを3ロール組合せて一層に延伸し、48フィラメントの延伸ゲルマーンを調整した。第1段の延伸条件は延伸温度120℃、供給

速度55cm/分、延伸比12/1であつた。

第1段延伸ゲルヤーンをソックスレー装置内でTOTF&にて抽出し、溶剤して室温で空気乾燥し、次に乾燥状態で供給速度1m/分にて第2段の延伸を施した。その他の第2段延伸条件及び延伸ヤーンの物理的諸性質を以下に示す。

実施例	第2段	第2段	デニール	張 力	モジュラス	伸 び	破断までの仕事 GJ/m ⁵	融 点 C
	延伸速度C	延 伸 比		P/d	P/d			
517	130	1.25	390	22	1193	3.0	7	---
518	130	1.5	332	26	1279	2.9	7	150, 157
519	140	1.5	328	26	1291	3.0	8	---
520	140	1.75	303	27	1239	2.7	8	150, 159
521	150	1.75	292	31	1427	3.0	9	---
522	150	2.0	246	31	1632	2.6	8	152, 158

実施例523-533

「乾-乾」式(*DRY-DRY*)延伸

本方式では実施例502に記載のゲルヤーンをTOTFEで抽出して乾燥し、次に第2段で延伸した。第1段では、16フィラメントヤーンを3ロール組合せて一線に延伸し、48フィラメントの延伸ヤセロゲルヤーンを調製した。第1段延伸条件は延伸温度120℃、供給速度35m/分、延伸比10/1であつた。第1段延伸ヤセロゲルヤーンの諸性質を以下の実施例523に記す。第2段延伸での供給速度は1m/分であつた。その他の第2段延伸条件及び延伸ヤーンの物理的諸性質を以下に記す。

実施例	延伸温度 ℃	延伸比	デニール	強 力 g/d	モジュラス g/d	伸 び %	破断までの仕事 GJ/m ²	融 点 ℃
523	—	—	892	21	564	4.3	9	146, 153
524	150	1.5	387	24	915	3.1	7	—
525	150	1.75	325	23	1048	2.3	6	150, 158
526	140	1.5	306	28	1158	2.9	8	—
527	140	1.75	311	28	1129	2.9	8	—
528	140	2.0	286	24	1217	2.3	6	150, 157
529	150	1.5	366	26	917	3.3	8	—
530	150	1.75	300	28	1170	3.0	8	—
531	150	2.0	273	31	1338	3.8	8	—
532	150	2.25	200	32	1410	2.2	8	—
533	150	2.5	216	33	1514	2.5	8	152, 156

実施例529の繊維の密度を測定すると940 μ/m^5 であつた。繊維の気孔率は従つて2%であつた。

実施例534-542

マルチフィラメントヤーンが多段延伸

以下の実施例では、2機の昇温下延伸と第1段を室温で行なり3段延伸の比較を行なう。これらの実施例では同一初期バツタの重合加減を使用した。

実施例534

未延伸ゲルヤーンの調製

実施例2に記載のように、1V22.6のポリエタレンヤーンの6重量%溶液を調製した。16フィラメントのヤーンを紡糸し、実施例502と同様に巻取つた。

実施例535

室温延伸によるゲルヤーンの調製

実施例534に記載のように調製した未延伸ゲルヤーンを、紡糸巻取り速度に設定した第1ボットから張面速度616mm/分にて作動する第

2ボットへ連続的に導いた。実施例540-542のみは紡糸時のゲル繊維を紡糸工程とインラインにて室温で2/1に延伸した。1回延伸ゲル繊維をチューブ上に巻取つた。

実施例536-542

実施例534及び535にて調製した16フィラメントのゲルヤーンを昇温下で2度延伸した。第1段延伸の第1段では、窒素シールした熱管にゲルヤーンを35mm/分にて供給し、120℃に維持した。第2段の昇温下延伸ではゲルヤーンを1mm/分にて供給し、150℃にて延伸した。その他の延伸条件及びヤーンの諸性質は以下に示す通りである。

実施例	室 温 延 伸 比	120℃ 延 伸 比	150℃ 延 伸 比	全 延 伸 比	デニール	張 力		伸 び %	破断までの仕事 GJ/m ⁵
						g/デニール	g/デニール		
536	—	8.3	2.25	18.7	128	23	1510	2.6	6
537	—	8.3	2.5	20.8	116	30	1630	3.0	9
538	—	8.3	2.75	22.8	108	30	1750	2.7	8
539	—	8.3	3.0	24.9	107	31	1713	2.6	8
540	2	6.8	2.0	27.2	95	30	1742	2.5	7
541	2	6.8	2.25	30.6	84	34	1911	2.5	8
542	2	6.8	2.5	34	75	32	1891	2.2	7

実施例543-551

モジュラスが極大となるポリエチレンヤーン

ポリエチレン繊維のモジュラスに関する最高実験値は、ビー、ジェー、バーナム (P.J.Barham) 及びケーラー (A.Keller)、J.Poly.Sci. Polymer Letters ed.17.591(1979)によるものと思われる。140GPa(1587g/d)なる値が、動的な方法(dynamic method)により2.5Hz及び0.06gの震形にて測定されたが、この値はA.S.T.M.法D2101「ヤーン及びストークから採取された単一繊維の引張り性質」又はA.S.T.M.法D2256「単一ストランド法によるヤーンの破断荷重(強さ)と伸び」にて定される類似の測定から期待される値より高いものであると思われる。後者の方法はここで報告するデータ採取のため使用された方法である。

以下の実施例は、1600g/dを超えるモジュラス、場合によっては2000g/dを超えるモジュラスの新規ポリエチレンヤーンの調製につき、

説明するものである。斯かるポリエチレンの繊維及びヤーンは今日迄未知のものであつた。以下の実施例では、全てのヤーンは実施例2に記載のようにつく製された22.61Vポリエチレンの6重量%惹屈から製造し、実施例502に記載のようにつく製した。ヤーンは全て2段で延伸した。第1段延伸の温度は120℃、第2段延伸の温度は150℃であつた。16フィラメントヤーンの幾つかの束は延伸中に組合せられた。延伸条件及びヤーンの性質を以下に記す。

実施例	フィード-1		フィード-2		フィラメント 強力		モジュラス	伸 び	破断までの仕事 GJ/m ³
	cm/分	延伸比1	cm/分	延伸比2	数	g/デニール			
強 度 式									
543	25	15	100	2.25	48	3.9	1843	2.9	—
544	35	12.5	100	2.5	64	3.1	1952	2.6	8
545	35	10.5	100	2.75	48	3.1	1789	2.4	9
546	100	6.4	200	2.85	48	2.7	1662	2.5	8
強 度 式									
547	25	15	100	2.0	48	3.6	2109	2.5	13
548	25	15	100	2.0	48	3.2	2305	2.5	9
549	25	15	100	2.0	48	3.0	2259	2.3	8
550	25	15	100	1.87	48	3.5	2030	2.7	11
551	25	15	100	1.95	16	3.5	1953	3.0	8

実施例548及び550のヤーンのD.T.A分析及び密度測定を行なった。以下に記す結果は、スミス及びレムストラがJ. Mat. Sci., 第15巻、505(1980)に報告した。145.5℃又はそれ以下の広幅の単一ピークとは全く似つかぬ。2つのはつきり識別される融点ピークを示している。

実施例	融点	密度	気孔率%
548	147, 155℃	977 kg/m ³	0
550	149, 156℃	981 kg/m ³	0

実施例552-558

極度モジュラスが大なるポリプロピレンヤーン

これまでに報告されたポリプロピレン材料(繊維又はその他の形状)のモジュラスの最高値は、チー、ウィリアムズ(T. Williams)、T. Mat. Sci., 6, 537(1971)に示るものであると思われる。それらの値は固体状態の押しビレブトに関するもので、167 GPa(210 p/d)であつた。以下の実施例は、220 p/dを超えるモジュラス、場合により250 p/dを超えるモジュラスを有するプロピレン連続繊維の調製につき

説明するものである。

以下の実施例では、実施例2に記載のように調製した18 IVプロピレンのパラフィン油中6重量%溶液から、全ての繊維を製造した。実施例552-556では、出口径0.1 mm(0.040"), 角度7.5°の単孔円錐ダイで繊維を紡糸した。溶液粘度は220℃であつた。紡糸物ポンプを用いて溶液流速を292 cm³/分調節した。ダイ面から水浴液面までの距離は7.6 cm(3インチ)であつた。ゲル繊維を、供給ロール速度25 cm/分にて巻取ロールした15 mの熟管に供給して一段型式延伸した。延伸繊維をTCF8中で抽出し、空気を乾燥した。その他の紡糸及び延伸条件並びに繊維の諸性質を以下に記す。

ゲル 繊 維 延 伸

実施例	巻取速度	温度℃	延伸比	デニール	強力 g/d	モジュラス g/d	伸び %	破断までの仕事 GJ/m ³
552	432	139	10	33	13.0	298	15.8	21
553	432	138	10	34	13.0	259	18.3	25
554	317	140	5	45	11.2	262	19.9	20
555	317	140	10	51	11.0	220	19.6	22
556	317	150	10	61	8.8	220	29.8	29

実施例556の繊維のDTA分析結果では、第1融点は170-171℃であり、更に高い融点は173℃・179℃及び185℃であった。この初期重合物の融点は166℃である。これらの繊維のモジュラスは、以前に報告された最高値を実質的に超えるものである。

実施例557及び558では、16孔×1mm(0.040インチ)毛細管ダイにてヤーンを紡糸した。巻取速度は223℃、紡糸速度は2.5cm³/分・フィラメントであった。ダイ面から水浴浴までの距離は7.6cm(3インチ)であり、巻取速度は430cm/分であった。ゲルヤーンに2段の「第一伸」式延伸を施した。第1段延伸は140℃、供給速度3.5cm/分にて行ない、第2段延伸は169℃、供給速度100cm/分及び延伸比1.25/1にて行なった。その他の延伸条件並びに繊維の諸性質を以下に記す。

実施例	延伸比	デニール	第1段		第2段		延伸比	破断までの仕事 GJ/m ²
			g/d	g/d	g/d	g/d		
557	9.5	477	10	368	68	14		
558	9.0	405	10	376	57	13		

これらのヤーンのモジュラスは、以前に報告された最高値を実質的に超えるものである。

4. (図面の簡単な説明)

第1図は、本発明の実施例5-99に従って調製したポリエチレン繊維の強度値を、実施例に示す方法にて計算した値に対してプロットしたグラフである。数字は多重点を示す。

第2図は、本発明に従って調製したポリエチレン繊維の強度を、一定温度140℃での重合物濃度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

第3図は、本発明に従って調製したポリエチレン繊維の強度を、一定重合物濃度4%での延伸温度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

第4図は、本発明に従って調製したポリエチレン

ン繊維の強度を、引張りモジュラスに対してプロットしたグラフである。

第5図は、本発明の第一方法態様の概要図である。

第6図は、本発明の第二方法態様の概要図である。

第7図は、本発明の第三方法態様の概要図である。

特許出願人 アライド・コーポレーション

代理人 弁理士 須 茂 幸 三
(外2名)

FIG. 1

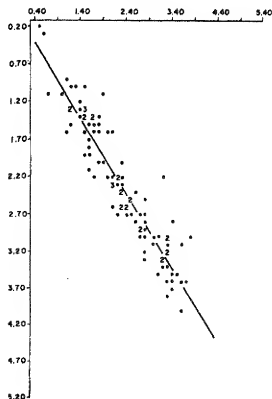


FIG. 2
140°C=延伸温度
24 IV PE

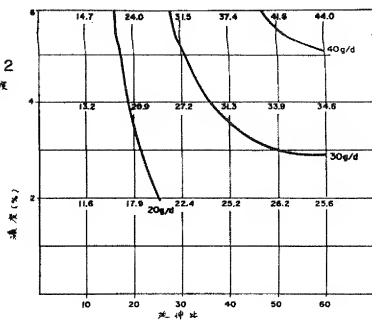


FIG. 3
延伸速度 4%

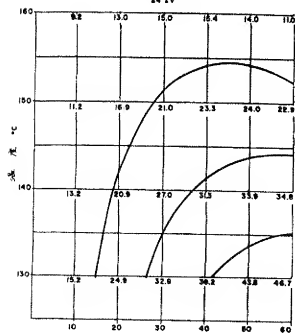


FIG. 4

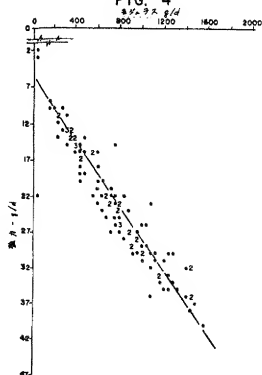


FIG. 5

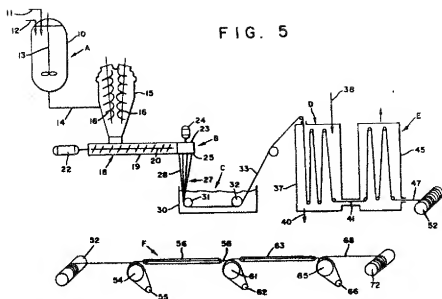


FIG. 6

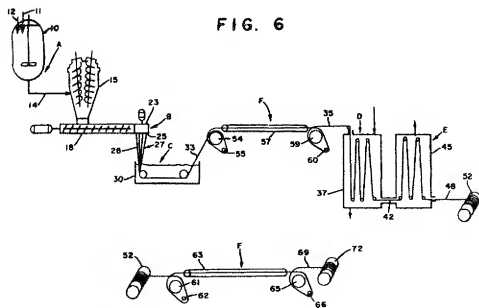
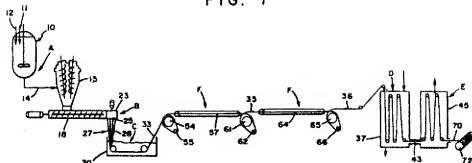


FIG. 7



手 續 補 正 審 (方式)

昭和57年 適 10 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

- ### 1. 事件の表示

昭和57年特許 第 73297号

2. 発明の名称

高強力、高モジュラスの結晶性熱可塑性物品の製造方法及び新規製品なる繊維

3. 補正をする者

事件との関係	出 願 人
住 所	

名称 アライド、コポリザン

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206号室
氏 名 (2770) 井 堀 士 湯 浅 恭

5. 補正命令の日付 昭和57年 7 月 27 日(発送日)

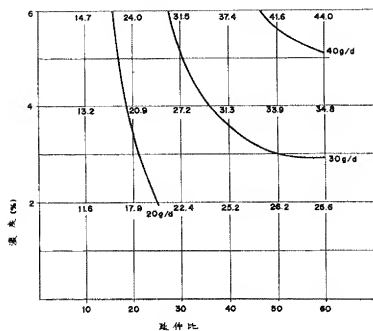
- #### 6. 補正の対象

說明文字左削除 (57.8.11) 左端を削り面 (牙2.3面)

- ## 7. 補正の内容

別飲？通？

第 2 図



第 3 図

